

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-169305

(43)Date of publication of application : 14.06.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/42  
H01L 21/027  
H01L 21/304  
H01L 21/306

(21)Application number : 2000-368718

(71)Applicant : DAINIPPON SCREEN MFG CO LTD

(22)Date of filing : 04.12.2000

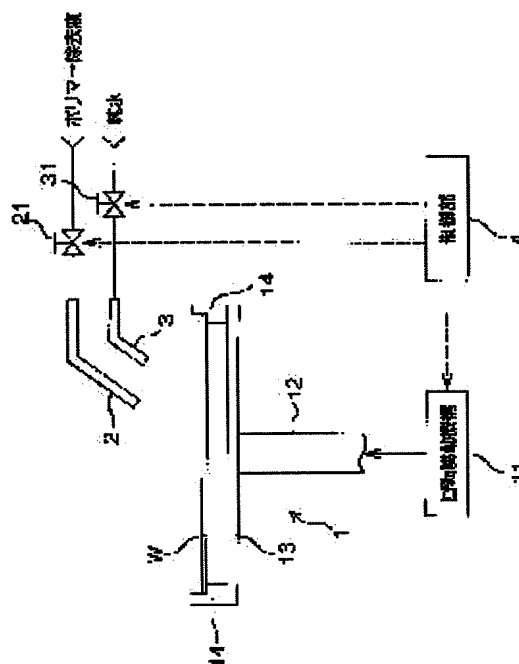
(72)Inventor : HAYASHI EIICHIRO

## (54) POLYMER REMOVING SOLUTION AND APPARATUS FOR REMOVING POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the cost required to remove a polymer sticking on a substrate.

SOLUTION: The apparatus for removing the polymer supplies a polymer removing solution from a polymer removing solution supplying nozzle 2 on the surface of a wafer W to remove an unnecessary polymer sticking to the surface of the wafer W. An H<sub>2</sub>O-base acidic mixed solution prepared by mixing an aqueous HF solution having 50 wt.% concentration, CH<sub>3</sub>COOH having 99.9 wt.% concentration, an aqueous NH<sub>4</sub>OH solution having 29 wt.% concentration and H<sub>2</sub>O in a volume ratio of 0.35:2:1:50 (=HF:CH<sub>3</sub>COOH:NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O) is, e.g. used as the polymer removing solution.



(11)特許出願公開番号  
特開2002-169305  
(P2002-169305A)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 3 F 7/42		G 0 3 F 7/42	2 H 0 9 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/304	6 4 7 A 5 F 0 4 3
21/304	6 4 7	21/30	5 7 2 B 5 F 0 4 6
21/306		21/306	D
			J
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)			

5F046 MA02 MA12

[illegible]

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板に付着している不要なポリマーを除去するためのポリマー除去液であって、

H F、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ および $\text{H}_2\text{O}$ を成分に含むことを特徴とするポリマー除去液。

【請求項 2】H Fの濃度が0.18～0.47重量%であることを特徴とする請求項 1 記載のポリマー除去液。

【請求項 3】p H値が1～7であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリマー除去液。

【請求項 4】p H値が5.2～5.5であることを特徴とする請求項 3 記載のポリマー除去液。

【請求項 5】熱酸化膜のエッチング速度が $10\sim 15\text{ \AA}/5\text{ min}$ であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のポリマー除去液。

【請求項 6】基板に付着している不要なポリマーを除去するためのポリマー除去装置であって、基板を保持する基板保持手段と、この基板保持手段に保持された基板の表面に、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のポリマー除去液を供給するポリマー除去液供給手段とを含むことを特徴とするポリマー除去装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、半導体ウエハ、液晶表示装置用ガラス基板、プラズマディスプレイパネル用ガラス基板および磁気／光ディスク用基板などの各種基板に付着している不要なポリマーを除去するためのポリマー除去液およびポリマー除去装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体装置の製造工程においては、半導体ウエハ（以下、単に「ウエハ」という。）上にタングステンまたはポリシリコンなどからなる配線をパターン形成する工程が含まれる。配線をパターン形成する工程では、たとえば、ウエハ上に配線材料からなる配線膜が形成された後、その配線膜上の配線を形成すべき領域に対応する部分に、フォトリソグラフィ技術によってレジストパターンが形成される。そして、そのレジストパターンをマスクとしてエッチング処理が行われて、配線膜の不要な部分が除去されることにより、レジストパターンに対応した配線パターンがウエハ上に得られる。配線パターン上に残っているレジストパターンは、エッチング処理に引き続いて行われるアッシング処理により除去される。

【0003】アッシング処理では、ウエハ上に反応性ガスが供給され、この反応性ガスとレジストパターンとが反応して揮発性の反応生成物が生成されることにより、ほとんどのレジストパターンが除去される。しかしながら、レジストパターンを完全に除去することはできず、一部のレジストパターンは、良好に反応せずにポリマーとなってウエハ上に残留する。そこで、アッシング処理

後には、ウエハ上にポリマー除去のための薬液が供給されて、ウエハ上に残留しているポリマー（レジスト残渣）が除去される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ポリマー除去のための薬液としては、有機化合物を主成分に含む有機系の薬液が用いられるのが一般的である。ところが、このポリマー除去のための有機系薬液は価格が高いため、ポリマーを除去するための処理のコストが高くつくという問題があった。また、有機系薬液を用いたポリマー除去処理を行う装置は、防爆構造にしなければならないため、装置サイズが大きくなり、装置コストも高くつくという問題があった。

【0005】そこで、この発明の第 1 の目的は、従来の有機系薬液よりも安価なポリマー除去液を提供することである。また、この発明の第 2 の目的は、ポリマー除去処理のための装置に防爆構造を必要としないポリマー除去液を提供することである。さらに、この発明の第 3 の目的は、ランニングコストおよびイニシャルコストが安価なポリマー除去装置を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段および発明の効果】上記の目的を達成するための請求項 1 記載の発明は、基板に付着している不要なポリマーを除去するためのポリマー除去液であって、H F、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ および $\text{H}_2\text{O}$ を成分に含むことを特徴とするポリマー除去液である。この発明のポリマー除去液は、たとえば、H F、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ および $\text{NH}_4\text{OH}$ の水溶液と $\text{H}_2\text{O}$ とを混合することにより作成できる。H F、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ および $\text{NH}_4\text{OH}$ の水溶液は比較的安価で市販されているから、この発明のポリマー除去液は比較的安価に得ることができる。ゆえに、この発明のポリマー除去液を用いることにより、ポリマー除去処理に要するコストの低減を図ることができる。

【0007】なお、上記ポリマー除去液は、ポリマー除去液は $\text{H}_2\text{O}$ が主成分とするものであることが好ましい。この場合、上記ポリマー除去液を用いた処理を行う装置は、防爆構造を必要としないので、有機系のポリマー除去液を用いる従来のポリマー除去装置よりも装置サイズを小さくでき、装置のイニシャルコストを低く抑えることができる。また、請求項 2 記載のように、上記ポリマー除去液は、H Fの濃度が0.18～0.47重量%であることが好ましい。

【0008】さらに、請求項 3 記載のように、上記ポリマー除去液は、p H値が1～7であることが好ましく、請求項 4 記載のように、p H値が5.2～5.5であることがより好ましい。さらにまた、請求項 5 記載のように、上記ポリマー除去液は、熱酸化膜のエッチング速度が $10\sim 15\text{ \AA}/5\text{ min}$ であることが好ましい。請求項 6 記載の発明は、基板（W）に付着している不要なポ

リマーを除去するためのポリマー除去装置であって、基板を保持する基板保持手段(1)と、この基板保持手段に保持された基板の表面に、請求項1ないし5のいずれかに記載のポリマー除去液を供給するポリマー除去液供給手段(2)とを含むことを特徴とするポリマー除去装置である。

【0009】なお、括弧内の英数字は、後述の実施形態における対応構成要素等を表す。この発明によれば、 $\text{HF}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ および $\text{NH}_4\text{OH}$ の水溶液と $\text{H}_2\text{O}$ とを混合して作成されるポリマー除去液は安価であるから、有機系のポリマー除去液を用いる従来装置よりもランニングコストを低く抑えることができる。また、 $\text{H}_2\text{O}$ が主成分のポリマー除去液を用いる場合には、防爆構造を必要としないので、有機系のポリマー除去液を用いる従来装置よりも装置サイズを小さくでき、イニシャルコストも低く抑えることができる。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下では、この発明の実施の形態を、添付図面を参照して詳細に説明する。図1は、この発明の一実施形態に係るポリマー除去装置の構成を示す図解的な断面図である。この装置は、レジストアッシング処理後のウエハWの表面に付着しているポリマーを除去するための装置である。より具体的には、たとえば、タングステン配線またはポリシリコン配線をパターン形成する工程において、ウエハW上にほぼ一様に形成されたタングステン配線膜またはポリシリコン配線膜を選択的に除去するためのエッチング処理、このエッチング処理に使用したレジストパターンを除去するためのレジストアッシング処理の後に、レジストアッシング処理で除去されずにポリマーとなって残留したレジスト残渣を除去するための装置である。

【0011】このポリマー除去装置は、処理対象のウエハWを水平に保持して回転させるためのスピンドル1と、スピンドル1に保持されたウエハWの表面(上面)にポリマー除去液を供給するためのポリマー除去液供給ノズル2と、スピンドル1に保持されたウエハWの表面に純水を供給するための純水供給ノズル3とを備えている。ポリマー除去液供給ノズル2から供給されるポリマー除去液は、 $\text{H}_2\text{O}$ を主成分とし、 $\text{HF}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ および $\text{NH}_4\text{OH}$ を成分に含むpH値1～7の薬液である。

【0012】スピンドル1は、モータなどを含む回転駆動機構11からの回転力を得て鉛直軸まわりに回転する回転軸12と、この回転軸12の上端に取り付けられたスピンドルベース13と、このスピンドルベース13の周縁部に複数個立設されたチャック14とを有している。このチャック14は、ウエハWの周縁部に当接して、このウエハWを水平な状態で保持することができるようになっている。ポリマー除去液供給ノズル2には、図外のポリマー除去液供給源から、ポリマー除去液供給バルブ2

1を介してポリマー除去液が供給されるようになっている。また、純水供給ノズル3には、図外の純水供給源から、純水供給バルブ31を介して純水が供給されるようになっている。

【0013】このポリマー除去装置にはさらに、装置の各部を制御するための制御部4が備えられている。制御部4は、回転駆動機構11、ポリマー除去液供給バルブ21および純水供給バルブ31などを制御する。この制御部4による各部の制御によって、たとえば、ウエハWに対して次のような処理が実行される。図示しない搬送ロボットによってレジストアッシング処理後のウエハWが搬入されてきて、その搬入されてきたウエハWがスピンドル1に保持されると、制御部4は、回転駆動機構11を動作させて、ウエハWを所定速度(たとえば、100rpm)で回転させる。その一方で、ポリマー除去液供給バルブ21を開いて、ポリマー除去液供給ノズル2からウエハWの表面に向けてポリマー除去液を吐出させる。ウエハWの表面に供給されたポリマー除去液は、ウエハWの回転による遠心力を受けて、ウエハWの表面上をウエハWの半径方向外方側へと導かれる。これにより、ポリマー除去液がウエハWの表面全域に馴染むことになる。

【0014】ポリマー除去液をウエハWの表面全域に馴染ませた後、制御部4は、回転駆動機構11を制御して、ウエハWをごく低速度(たとえば、10rpm)で回転させる。その一方で、制御部4は、たとえば、ポリマー除去液供給バルブ21を間欠的に開成して、ポリマー除去液供給ノズル2からウエハWの表面にポリマー除去液を間欠的に供給するパドル供給処理を行う。すなわち、パドル供給処理では、ポリマー除去液供給バルブ21を一定の開時間(たとえば、2秒間)だけ開いた後、一定の閉時間(たとえば、8秒間)だけ閉じるといった、ポリマー除去液供給バルブ21の開閉動作が繰り返される。

【0015】パドル供給処理でウエハWの表面に供給されたポリマー除去液は、ウエハWの表面に付着しているポリマーと反応し、このポリマーを溶かしてウエハWの表面から除去する。したがって、パドル供給処理により、レジストアッシング処理後のウエハWの表面に付着している不要なポリマーが良好に除去され、ポリマーが残留していない高品質なウエハWが得られることになる。パドル供給処理が終了すると、制御部4は、回転駆動機構11を制御して、ウエハWを回転させつつ、純水供給バルブ31を開いて、純水供給ノズル3からウエハWの表面に純水を供給する。これにより、ウエハWに付着しているポリマー除去液が純水で洗い流される。このリンス処理の後、ウエハWは、図示しない搬送ロボットによって搬出され、ウエハWの水洗および乾燥を行うための水洗・乾燥処理ユニットへ受け渡される。

【0016】上記したように、ポリマー除去液供給ノズ

ル2からウエハWの表面に供給されるポリマー除去液は、 $H_2O$ を主成分とし、 $HF$ 、 $CH_3COOH$ および $NH_4OH$ を成分に含むpH値1～7の薬液である。 $HF$ 、 $CH_3COOH$ および $NH_4OH$ の水溶液は、比較的安価で市販されているから、これらを混合して作成されるポリマー除去液を用いることにより、ポリマー除去処理に要するコスト（ポリマー除去装置のランニングコスト）の低減を図ることができる。

【0017】また、ポリマー除去液は $H_2O$ が主成分であるから、このポリマー除去液を用いた処理を行うポリマー除去装置には防爆構造が必要ない。ゆえに、この実施形態に係るポリマー除去装置は、有機系のポリマー除去液を用いる従来のポリマー除去装置よりも、装置サイズを小さくでき、イニシャルコストも低く抑えることができる。なお、適当な処理速度でポリマーを除去するために、ポリマー除去液のpH値は5.2～5.5であることが好ましく、また、ポリマー除去液中の $HF$ の濃度\*

- ①  $HF:CH_3COOH:NH_4OH:H_2O=0.2:2:1:50$
- ②  $HF:CH_3COOH:NH_4OH:H_2O=0.3:2:1:50$
- ③  $HF:CH_3COOH:NH_4OH:H_2O=0.4:2:1:50$
- ④  $HF:CH_3COOH:NH_4OH:H_2O=0.5:2:1:50$
- ⑤  $HF:CH_3COOH:NH_4OH:H_2O=0.35:2:1:50$

となるように混合することにより、5種類のポリマー除去液①～⑤を得た。

【0019】そして、これらの5種類のポリマー除去液①～⑤のpH値をそれぞれ測定した。このpH値の測定には、ガラス電極式pH計（堀場製作所製、型番：D-24(T-S)、計量法形式：SS-974）を用いた。また、上述のポリマー除去装置を用いて、各ポリマー除去液の熱酸化膜のエッチング量の評価試験を行った。この評価試験では、2000Åの熱酸化膜が表面にほぼ一様に形成されたウエハWを100rpmで回転させつつ、各ポリマー除去液①～⑤をウエハWの表面に供給するといった処理※

\*は0.18～0.47重量%であることが好ましい。さらに、ウエハWの表面に形成された熱酸化膜のエッチング速度は10～15Å/5minであることが好ましく、このエッチング速度を達成するために、ポリマー除去液中の $HF$ の濃度が0.33重量%、 $CH_3COOH$ の濃度が4.10重量%、 $NH_4OH$ の濃度が0.515重量%であってもよい。このような重量比のポリマー除去液は、たとえば、濃度が50重量%の $HF$ （フッ酸）水溶液、濃度が99.9重量%の $CH_3COOH$ （酢酸）、濃度が29重量%の $NH_4OH$ （アンモニア水）水溶液および $H_2O$ を容積比0.35:2:1:50（= $HF:CH_3COOH:NH_4OH:H_2O$ ）の割合で混合して作成することができる。

【0018】＜熱酸化膜エッチング量の評価＞濃度50重量%の $HF$ 水溶液、濃度99.9重量%の $CH_3COOH$ 、濃度29重量%の $NH_4OH$ 水溶液および $H_2O$ を、容積比が

※を5秒間行うことにより、ウエハWの表面に各ポリマー除去液①～⑤を馴染ませた。その後、ウエハWを10rpmで回転させる一方で、各ポリマー除去液①～⑤の2秒間供給、8秒間供給停止の繰り返しを5分間行った。そして、ポリマー除去液を純水で洗い流した後、ウエハWの表面の熱酸化膜のエッチング量を17か所で測定し、その測定結果の平均を算出した。このような評価試験を各ポリマー除去液①～⑤についてそれぞれ3回行った。その結果を表1に示す。

【0020】

【表1】

ポリマー除去液（容積比）	pH値	エッチング量（Å）
① $HF:CH_3COOH:NH_4OH:H_2O=0.2:2:1:50$	5.3	5.06
		5.12
		4.71
② $HF:CH_3COOH:NH_4OH:H_2O=0.3:2:1:50$	5.2	7.24
		7.71
		7.12
③ $HF:CH_3COOH:NH_4OH:H_2O=0.4:2:1:50$	5.2	22.94
		23.35
		23.76
④ $HF:CH_3COOH:NH_4OH:H_2O=0.5:2:1:50$	5.1	36.06
		36.00
		36.24
⑤ $HF:CH_3COOH:NH_4OH:H_2O=0.35:2:1:50$	5.3	12.00
		11.71
		11.59

【0021】この表1の結果から、上記各容積比で混合したポリマー除去液①～⑤によれば、ウエハWの表面の熱酸化膜を良好にエッチングできることが確認された。

そして、ポリマー除去液のpH値は5.2～5.5であることが好ましく、また、ポリマー除去液①～⑤の作成に用いた $HF$ 水溶液の濃度（重量%）およびポリマー除

去液①～⑤におけるHF水溶液の容積比から、ポリマー除去液中のHFの濃度は0.18～0.47重量%であることが好ましいことが理解された。さらに、熱酸化膜のエッチング速度が10～15Å/5minにするためには、ポリマー除去液中のHFの濃度が0.33重量%、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ の濃度が4.10重量%、 $\text{NH}_4\text{OH}$ の濃度が0.515重量%であればよいことが理解された。

【0022】以上、この発明の一実施形態について説明したが、この発明は、他の形態で実施することもできる。たとえば、上述の実施形態では、ポリマー除去液供給バルブ21を間欠的に開成して、ポリマー除去液供給ノズル2からウエハWの表面にポリマー除去液を間欠的に供給するパドル供給処理を行うとしたが、ウエハWのごく低速度での回転中、ポリマー除去液供給バルブ21を常に開いて、ポリマー除去液供給ノズル2からウエハWの表面にポリマー除去液を所定の流量で供給し続けてもよい。ただし、パドル供給処理を行うことにより、ポリマーと反応しないでウエハWの表面から流下するポリマー除去液の量を低減することができ、ポリマー除去液の消費量を著しく低減することができる。

【0023】また、上述の実施形態の装置では、ウエハ\*

\* Wの周縁部を保持するスピンチャックが用いられているが、ウエハWの下面を吸着するバキュームチャックが適用されてもよい。さらに、処理対象の基板は、ウエハWに限らず、たとえば、液晶表示装置用ガラス基板、プラズマディスプレイパネル用ガラス基板および磁気/光ディスク用基板などの他の種類の基板であってもよい。

【0024】その他、特許請求の範囲に記載された事項の範囲内で、種々の変更を施すことが可能である。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】この発明の一実施形態に係るポリマー除去装置の構成を示す図解的な断面図である。

【符号の説明】

1	スピンチャック
2	ポリマー除去液供給ノズル
4	制御部
11	回転駆動機構
12	回転軸
13	スピンベース
14	チャック
21	ポリマー除去液供給バルブ
W	ウエハ

【図1】

